

## PRODUCTION OF PROPYLENE BLOCK COPOLYMER

Patent number: JP62138515

Publication date: 1987-06-22

Inventor: ASANUMA TADASHI; ITO MITSUGI; ITO KANEO; KIMURA SHIGERU; UCHIKAWA SHINRYU; FUJIKAGE ICHIRO

Applicant: MITSUI TOATSU CHEMICALS

Classification:

- international: C08F297/08

- european: B23Q39/02; C08F297/08B

Application number: JP19850276693 19851211

Priority number(s): JP19850276693 19851211

Also published as:



US4772661 (A1)

NL8603155 (A)

GB2184128 (A)

FR2591228 (A1)

FI864953 (A)

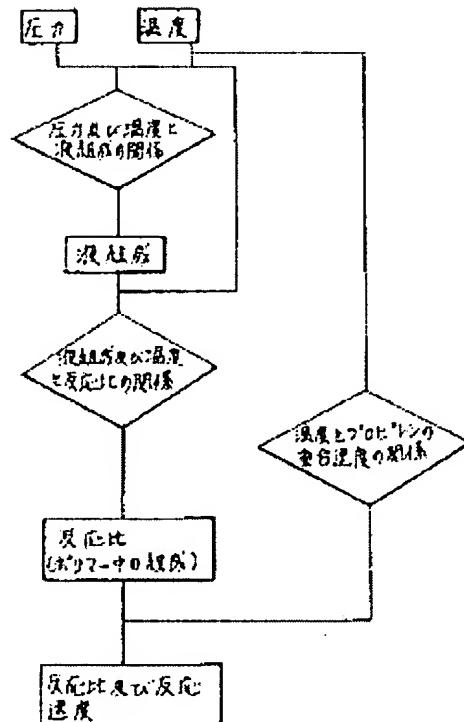
[more >>](#)

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP62138515

PURPOSE: To obtain the titled copolymer having stable quality, by carrying out former stage polymerization of propylene, etc., using propylene as a liquid medium, transferring the produced slurry and copolymerizing ethylene and propylene keeping the polymerization ratio of the former stage to the latter stage at a definite level.

CONSTITUTION: Propylene or propylene and a small amount of ethylene are continuously polymerized by using propylene as a liquid medium (the former stage polymerization) and, successively, the copolymerization of ethylene and propylene is carried out batchwise (the latter polymerization) to obtain the objective block copolymer of propylene. In the above process, the amount of activity-improving agent added to a polymerizer and/or the polymerization time of the latter polymerization are controlled by adjusting the polymerization ratio of the former stage to the latter stage at a definite level according to the amount of slurry transferred from a polymerizer for the former stage polymerization to a polymerizer for the latter stage polymerization.



## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-138515

⑤Int.Cl.  
C 08 F 297/08識別記号  
MR H庁内整理番号  
6681-4J

⑩公開 昭和62年(1987)6月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑨発明の名称 プロピレンのプロック共重合体の製造方法

⑩特願 昭60-276693

⑩出願 昭60(1985)12月11日

⑪発明者 浅沼 正 高石市取石3-4-1-133

⑪発明者 伊藤 貢 高石市加茂4-10-11

⑪発明者 伊東 包夫 和泉市弥生町3-1-5-307

⑪発明者 木村 茂 高石市綾園2-14-1-26

⑪発明者 内川 進 隆 高石市東羽衣6-21-4

⑪発明者 藤隠 一郎 高石市取石3-4-1

⑩出願人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

⑩代理人 弁理士 山下 穢平

## 明細書

## 1. 発明の名称

プロピレンのプロック共重合体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) プロピレン自身を液状媒体として用い、初めてプロピレン単独或は少量のエチレンとプロピレンの重合(前段重合)を連続的に行い、引き続いてエチレンとプロピレンの共重合(後段重合)を回分的に行ってプロピレンのプロック共重合体を製造する方法において、

前段重合を行う重合槽から後段重合を行う重合槽へ移送されたスラリーの量に応じてプロック共重合体中の前段重合の重合量と後段重合の重合量の比率が一定となるように後段重合を行う重合槽への活性向上剤の添加量及び/又は後段重合の重合時間を制御することを特徴とするプロピレンのプロック共重合体の製造本法。

(2) 発熱量より算出された後段重合の重合量が後段重合を行う重合槽へ移送されたポリマーの量に対し一定比率となるように制御する特許請求の

## 範囲第1項記載の方法。

(3) 後段重合を行う重合槽の温度及び圧力を検知し予め定められた反応比及び反応温度と反応速度の関係式によって算出された反応比及び反応量が所望の値となるように制御する特許請求の範囲第1項記載の方法

(4) 後段重合の反応比及び反応量をエチレン及び/又はプロピレンの投入量、反応時間又は活性向上剤の添加量で制御する特許請求の範囲第1項記載の方法

(5) 前段重合をスラリー濃度が一定となるように行う特許請求の範囲第1項記載の方法

(6) 重合系の物質収支によって算出されたプロック共重合体中のエチレン含量によって制御値を補正する特許請求の範囲第1項記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明はプロピレンのプロック共重合体の製造方法に関する。詳しくは特定の重合法と制御法を組み合せて一定品質のプロピレンのプロック共重

合体の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

ポリプロピレンの耐衝撃性、特に低温でのそれを改良する目的でプロピレンのプロック共重合体を製造する方法についてすでによく知られており多くの方法が提案されている(特公昭44-20621, 特公昭49-24593号など)。

一方比較的少ない重合槽を用いエチレンとプロピレンの反応比の異なる共重合を多段に行うことのできる重合法として、連続重合法と回分重合法を組み合せてプロック共重合体を製造する方法を本発明者らは先に提案した(例えば特開昭57-145114, 特開昭57-145115, 特開昭57-149319, 特開昭57-149320など)

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記の連続重合法と回分重合法を組み合せた方法は少ない重合槽を連結した重合機で多くの品質のプロック共重合体の製造が可能である優れた方法であるが、実際の工業的な生産では、触媒のロ

の添加量及び/又は後段重合の重合時間を制御することを特徴とするプロピレンのプロック共重合体の製造方法である。

本発明において前段重合はプロピレン単独或はエチレン/プロピレンの反応比が6/94重量比以下で行われる。又得られるプロック共重合体の剛性と耐衝撃性のバランスを良好に保つためには前段重合と後段重合の割合は60~95:40~5wt比とするのが好ましい。前段重合の条件としては公知の一般的なプロピレンの重合温度及び重合圧力である常温~90°C常圧~50kg/cm<sup>2</sup>Gで行えればよく必要に応じ水素などの分子量調節剤を添加して重合することもできる。

本発明において前段重合は得られるポリプロピレンの物性、特にフィッシュアイ、落球耐衝撃性を良好に保つため、2槽以上の重合槽で行うのが好ましい。

本発明においてプロピレンのプロック共重合体の製造は、プロピレン自身を媒体とする塊状重合法で行うのであればよく重合温度、前段重合の割

合槽間の性能の相異、或は原料の品質のバラツキなどにより一定条件で運転を行っていても回分重合槽へのスラリーの投入量及びスラリー濃度が一定とはならず微妙な品質管理が困難であるという問題があった。

本発明者らは上記問題を解決する方法について鋭意検討した結果特定の制御法を採用することで上記問題が解決できることを見出し本発明を完成了。

〔問題点を解決するための手段〕

即ち本発明は、プロピレン自身を液状媒体として用い、初めにプロピレン単独或は少量のエチレンとプロピレンの重合(前段重合)を連続的に行い引き続いてエチレンとプロピレンの共重合(後段重合)を回分的に行ってプロピレンのプロック共重合体を製造する方法において、前段重合を行う重合槽から後段重合を行う重合槽へ移送されたスラリーの量に応じてプロック共重合体中の前段重合の重合量と後段重合の重合量の比率が一定となるよう後段重合を行なう重合槽への活性向上剤

合、後段重合の割合及び反応比については特に制限はないが、重合温度は前段重合では50~90°C、後段重合では30~70°C、前段重合のプロピレン単独(ただし透明性、光沢を改良する目的で6wt%以下のエチレン及び又はブテン-1、ヘキセン-1を含有するよう重合することも可能である)の重合は全体の95~60wt%、後段重合はエチレン/プロピレンの反応比が15/85~95/5wt比であり全体の5~40wt%を占めるように重合される。上記量比をはずれる時は得られるプロック共重合体の剛性と耐衝撃性のバランスが不良であり好ましくない。

前段重合を連続的に後段重合を回分的に行なう方法では通常後段はエチレンとプロピレンの反応比が異なる段階を何段階かに分けて比較的短い時間で行なうために連続重合部での微妙な変動に対応しないと得られる重合体の品質が一定とならない。

本発明において重合反応に用いる触媒系としては発明の構成より明らかかのように特に制限はなく公知の触媒が用いられる。例えば種々の方法で改

質された三塩化チタンと有機アルミニウム化合物からなる触媒或はハロゲン化マグネシウムなどの担体に三塩化チタン又は四塩化チタンなどのハロゲン化チタン又はアルコキシチタンを担持して得た触媒と有機アルミニウム、有機マグネシウムなどの有機金属化合物からなる触媒系などが挙げられる。

本発明において重要な後段重合の制御法について以下に詳述する。

プロック共重合体の物性を決定する主な要因は、  
 1-a) プロピレンの単独重合部の割合、1-b)  
 プロピレン単独重合部の分子量、2-a) プロピ  
 レンとエチレンの共重合部の割合、2-b) プロ  
 ピレンとエチレンの共重合部の反応比、2-c)  
 プロピレンとエチレンの共重合部の分子量の5つ  
 があり本発明は2-a)、2-b)、2-c)を所望の値にする方法である。

本発明において重要なのはまず前段重合を行う重合槽から後段重合を行う重合槽へ移液されたスラリー量を知ることである。このスラリー量を知

プロピレンの投入量との割合を算出することでスラリー濃度を知ることが可能であり又オリフィスを用いたもの或は電磁波の透過率などで直接スラリー濃度を知ることもできる。そしてプロピレンの投入量を変動することでスラリー濃度一定とすることができる。

こうすることで後段重合を行う重合槽へのスラリーの受け入れ量を一定とすれば直ちにポリマー量をも一定となり重合の既の条件も一定となるため制御性も改善される。スラリーの移液量は上述の他にポンプなどを用い一定速度でスラリーを移液しスラリーの移液に要した時間との積として知ることもできる。

一方後段重合部での重合量は前段重合部での重合量と同様に発熱量によって知ることができる。具体的には後段重合での発熱量をエチレンとプロピレンの反応比によって補正された単位ポリマー当たりの発熱量で除した値として与えられる。一定温度で一定圧力とするために要した投入エチレン(或はエチレンとプロピレン)によって算出する

る方法としては例えば前段重合部での発熱量を知ることで、重合量が知ることができ、これと投入したプロピレンの量よりスラリー濃度及びスラリー量を知ることができる。一方後段重合を行う重合槽へのスラリーの移液量は例えば後段重合を行う重合槽に圧力式レベル計を設けることで知ることが可能である。即ち圧力式レベル計で知られたスラリーの量と上述のスラリー濃度より、移液されたポリマー量を知ることができこれよりプロック共重合体中の前段重合の重合量を知ることができる。

より制御性を良くするためには前段重合部でのスラリー濃度を一定とするよう運転することである。

スラリー濃度を一定する運転方法としては、塊状重合法では、溶媒重合のように圧力一定で重合を行い、導入溶媒量と導入プロピレン量から算出する簡単な方法が採用できないため、例えば発熱量を精度良く検知し、それにより連続重合部でのポリプロピレンの製造量を知り、連続重合部への

ことも可能である。

上記の方法で知ることのできる後段重合部での重合量とプロック共重合体中の前段重合部での重合量との比が一定となるように後段重合を行う重合槽への活性向上剤の添加量及び/又は後段重合の重合時間が制御される。活性向上剤としては有機金属化合物が好ましく使用できより具体的には有機アルミニウム、有機マグネシウム、有機リチウムが例示できる。

上記制御が可能なことは、例えば有機アルミニウム化合物と三塩化チタンを用いた系では、有機アルミニウム化合物と三塩化チタンとの量比と三塩化チタン触媒当りの活性の関係は例えばKinetics of Ziegler Natta Polymerization by T.Keii(KODANSHA出版) 23 ページ Fig 2.7 Fig 2.22などに挙げられているように一定の関係にあり有機アルミニウム化合物の添加量を変動することにより活性を制御できることが理解される。又塩化マグネシウムに四塩化チタンを担持した触媒であっても同様の関係があることが例えば特開昭57-149319

号第3図に示されている。重合量は活性を時間について積分した値であり、活性及び／又は反応時間を制御することで後段重合での重合量を制御できることは容易に理解される。

本発明において後段重合を行う重合槽の制御の別の想定としては後段重合を行う反応槽の温度及び圧力を検知することで当該反応槽の液相のプロピレン濃度及びエチレン濃度を知る。この場合後段重合を分子量調節剤の水素を用いて分子量を制御して行う時には、気相の水素濃度を知り、気相の圧力とプロピレンの濃度及びエチレン濃度を補正することが必要である。

上記の温度及び圧力(必要に応じ水素濃度)を知ることで後段重合のある時刻における、液相のプロピレン濃度、エチレン濃度及び温度を知ることができます。従って予め、液相のプロピレン濃度、エチレン濃度と得られる共重合体中のエチレンとプロピレンの比率の関係、及び共重合体の生成速度の関係及び温度と共に重合体の生成速度の関係を知っておけば、ある時刻における生成共重合体の

号実施例1に示された方法で得られた触媒系で重合反応をした結果である。第2図に示す範囲では直線関係にあるがこれが直線関係にないものであっても一定の関係があれば良い。第2図には40、50、60℃での結果のみを示すが上記同様必要な温度範囲でこの関係を定めておけば良い。

一方この共重合反応系でプロピレンの重合活性のみに着目して重合温度を変えたデータについて整理してみるとプロピレンの重合活性は  $e^{-\frac{a}{T}}$  ( $a$ は上記触媒系では6.32、 $T$ は絶対温度)に比例することがわかった。この関係も上記のような関係である必要はなく、相関関係がわかっていないればよい。

以上より第4図のフローシートにより、ある時刻での共重合体の生成量及び生成ポリマーの反応比を知ることができる。

第4図のフローシートに従ってある時刻における反応比及び反応量が定められる。従って上記反応比が所望の値と異なるならエチレン及び／又はプロピレンの投入量を変えることで反応比が所望

生成速度及び反応比を知ることができる。

従って上記値を時間について積分することで後段重合部におけるエチレンとプロピレンの共重合体の生成量及び反応比を知ることができますから、その値が所望の値となるように後段重合の反応時間成は活性向上剤の添加量を制御することで一定品質のプロピレンのブロック共重合体を製造することが可能となる。

以下に上記関係を図面を用いて具体的に示す。第2図に圧力と液中のエチレン濃度との関係を示す(但し圧力は、全圧から水素圧を除いた値を示す)全圧と液相のエチレン濃度の関係は直線関係にあることがわかる。図面には40、50、60℃のデータのみ示すが重合反応中変化する温度範囲で第1図の関係を予め測定しておけば全圧及び温度を知ることで直に液相のエチレン含量を知ることが可能である。

第3図に液相のエチレン/プロピレンの比率と得られる共重合体中のエチレン/プロピレンの比率の関係を示す。この関係は特開昭55-102606

の値となるように制御される。温度も上記反応比及び反応量を変え得る要因の1つであるが温度を短時間で変化させるのは困難であるため温度は別の制御系で一定となるようにしておくのがよい。

上記反応量が所望の値と異なる場合には、得られるブロック共重合体中の後段重合で得られた共重合体の量はある時刻の反応量の積算値となるため反応時間を変動させて、上記ブロック共重合体中の後段重合で得られた共重合体の量が所望の値となるように制御することができる。又活性向上剤の添加量と反応速度の関係を予め定めておくことで所望の反応量とするように添加することで反応量が所望の値となるように設定することができる。この場合所望の反応量と上記フローで測定された反応量の差が小さい時は、反応時間の変動で対応するのが好ましいなぜなら活性向上剤と反応速度の関係は重合槽内の活性向上剤の量と反応速度が相関するため、活性を向上させることは可能であるが、低下させるためには活性低下剤を加える必要があり、重合に使用する薬剤の使用量が増大す

る。従って所望の値からの差が大きい時の活性向上剤の添加で対応するのが好ましい。活性向上剤としては有機アルミニウムなどの有機金属化合物が用いられ活性低下剤としては含酸素化合物、含窒素化合物など有機金属化合物と錯体を形成し得るもののが用いられる。

本発明の別の態様はさらに重合系の物質収支より算出されたポリプロピレン中のエチレン含量により上述の割合を補正することにある。

即ち前述の温度及び圧力により算出された反応比及び反応量より算出されるポリプロピレン中のエチレン含量と物質収支より算出されたエチレン含量を比較し、その値が同一になるよう前述の反応比及び反応量の算出方法を補正することである。この時補正は反応量について行うことが好ましい、なぜなら圧力と反応比の関係は後段重合槽に導入される触媒量及び活性によってほとんど変化することはないが、触媒のロット間の活性の相異等の外乱により後段重合槽に導入される触媒量(及び前段重合で得られたプロピレンの単独重合体)及

較し物質収支から定められたエチレン含量が大きければ上記  $y(t)$  をより大きく又小さければ  $y(t)$  をより小さく補正することによって行われる。

以下に実施例を挙げさらに説明する。

#### 実施例 1.

本発明者らの発明である特開昭57-149319号公報実施例1で示された重合テストを実施例ではオートクレープA,Bに装入されたプロピレン量と除熱量より算出される発熱量より求めたポリマーの生成量とより算出されたスラリー濃度を継続的に求め、スラリーの移液量は一定とし、オートクレープC<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>それぞれでの重合量を除熱量より算出された発熱量より求め、移液されたポリプロピレンに対して13.6%の重合量となるようにトリエチルアルミニウムのC<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>への装入量を変えながら重合し1時間に1回プロピレンのプロック共重合体をサンプリングし20℃のアイソット衝撃値の変化を追跡した。

比較例ではC<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>へのトリエチルアルミニウムの装入量を変化することなく重合した。なお実施

び触媒活性は変動するからである。

以下にこの関係を説明する。

温度及び圧力よりある時刻の反応比  $x(t)$  及び反応量  $y(t)$  が定められる。従って前段重合で得られ、後段重合を行う反応槽に導入されたポリプロピレン単独重合体の量を  $y_0$  とし後段重合の反応時間を  $t_0$  とすると

$$\text{全反応量} = y_0 + \sum_{t=t_0}^t y(t)$$

$$\text{エチレン含量} = \frac{\sum_{t=t_0}^t x(t) \cdot y(t)}{\text{全反応量}} \quad \text{としてエチレン含量が}$$

が算出される。

一方重合系の物質収支より重合系に導入されたプロピレン量  $P_0$  及びエチレン量  $E_0$ 、重合系より取り出された未反応プロピレン  $P_1$ 、エチレン  $E_1$  が定まるから全反応量は  $(P_0 - P_1) + (E_0 - E_1)$  で表わされエチレン含量は

$$\frac{E_0 - E_1}{(P_0 - P_1) + (E_0 - E_1)} \quad \text{で定められる。}$$

こうして定められたエチレン含量の2つの値を比

例ではトリエチルアルミニウムの添加量と活性の関係は毎回求め次回の回分重合に添加すべきトリエチルアルミニウムの量を補正しながら行った。

結果は第1図に示す。比較例(B)ではアイソット衝撃強度の値が変化しているが実施例(A)ではほぼ一定である。

#### 実施例2及び比較例2

##### (i)触媒成分の合成

直径12mmの鋼球2.2kgの入った内容積1lの粉碎用ポット2個装備した振動ミルを用意する。各ポットに窒素雰囲気中で塩化マグネシウム20g、テトラエキシシラン4ml、a.a.a-トリクロロトルエン3mlを加え40時間粉碎した。同様の操作を10回繰り返し計20バッチの共粉碎物を得た。得られた共粉碎物(それぞれ約25g)をそれぞれ1lの丸底フラスコに入れ300mlの四塩化チタンとともに80℃で2時間攪拌した後静置し上澄液を除き、次にn-ヘプタン500mlを加え30℃で5分間攪拌した後静置分離し、上澄を除く洗浄操作を7回繰り返した後さらにn-ヘプタン500ml

を追加して固体触媒スラリーとした。

(ii)特開昭57-149320公報実施例1 ii)重合の項に記載された方法でプロック共重合体を製造した。ただし重合が安定した後に上記で作られた固体触媒成分を用いて各触媒パッチを5時間ごとに替えて重合反応を実施し、10時間ごとに得られたプロック共重合体を混合造粒し物性を測定した。

実施例では、発熱量から算出されたポリプロピレンの生産量に応じてプロピレンの装入量を変動させることでポリプロピレンのスラリー濃度が40W% (ポリマー/プロピレン) 保たれるよう重合槽A,Bの連続重合を実施し、回分重合部に受け入れたスラリー量に応じて回分重合部での重合を所定のエチレン量が装入される (圧力を一定に保つようエチレンは装入される) よう重合時間を変えて1~20時間の重合を又、21~30時間ではトリエチルアルミニウムの装入量を変えて行った。一方比較例では重合槽への装入量及び重合時間をまったく変えることなく重合を行い、それぞ

れ30時間重合し、各10時間ごとに取り出されたプロック共重合体について物性を測定した結果を表に示す。比較例ではエチレン含量が実施例に比較して大差ないにもかかわらず剛性と耐衝撃性も劣っていることが明らかである。

表 1

実験例	M± g/10min	エチレン含量 %	曲げ剛性 kg/cm <sup>2</sup>	デュポン衝撃(g·cm)		アイソブロット衝撃(g·cm)
				20°C	-10°C	
実施例2 1~10時間	7.3	9.6	11900	8.5	4.9	8.5
実施例2 11~20時間	7.3	9.7	11900	8.6	5.0	8.6
実施例2 21~30時間	7.3	9.6	11900	8.5	5.0	8.5
比較例2 1~10時間	7.5	9.2	11800	6.8	4.0	7.4
比較例2 11~20時間	7.6	10.0	11000	7.5	4.3	8.1
比較例2 21~30時間	7.3	9.4	11200	6.7	4.1	7.3

## 実施例3

本発明者らが先に出願した特開昭57-149319号公報実施例1で示された重合反応を回分重合部 (オートクレープC<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>での反応) を所望の値となるように回分重合部での各段階の反応時間を変えることで行った。制御はコンピューターに圧力及び温度、水素濃度を入力し前述のフローに従った演算を行わせしめ、出力として反応比及び反応量と設定値の差により定められたエチレン及び又はプロピレンの装入量の変動値及び反応量の積算値が所望の値となった時、回分重合第2段の条件に移り、次いで第2段の反応量が所望の値となれば回分重合を終了するよう設定された。圧力及び温度の入力は10秒/回とした。

こうして得られたプロック共重合体の物性を5時間ごとに採取し物性を測定した結果を以下に示す。

エチレン含量	8.1±0.2
曲げ剛性度	12500±500
デュポン衝撃(20°C)	8.2±2

デュポン衝撃(-10°C)	4.8±2
アイソット衝撃(20°C)	9.0±0.2
(-10°C)	4.2±0.2

上記のように極めて安定した品質のものが得られた。

#### 実施例4

本発明者らが先に出頭した特開昭57-149319号公報実施例1で示された重合反応を回分重合部(オートクレープC<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>での反応)を所望の値となるように回分重合部での各段階の反応時間を変えることで行った。制御はコンピューターに圧力及び温度を入力し前述のフローに従った演算を行わせしめ、出力として反応比及び反応量と設定値の差により定められたエチレン及び又はプロピレンの投入量の変動値及び反応量の積算値が所望の値となった時、回分重合第2段の条件に移り、次いで第2段の反応量が所望の値となれば回分重合を終了するように設定された。圧力及び温度の入力は10秒/回とした。又1時間ごとに物質收支を求めそれより算出されたエチレン含量が8.1

す図面であり第3図は液相のエチレン/プロピレンのモル比と共重合体中のエチレン/プロピレンの重量比の関係を示す図面である。

第4図は本発明の重合方法における操作のフローシートを示す。

になるように反応量を補正して重合を行った。こうして得られたプロック共重合体の物性を5時間ごとに採取し物性を測定した結果を以下に示す。

エチレン含量	8.1±0.1
曲げ剛性度	12500±200
デュポン衝撃(20°C)	8.2±2
(-10°C)	4.8±2
アイソット衝撃(20°C)	9.0±0.1
(-10°C)	4.2±0.1

上記のように極めて安定した品質のものが得られた。

#### 効果

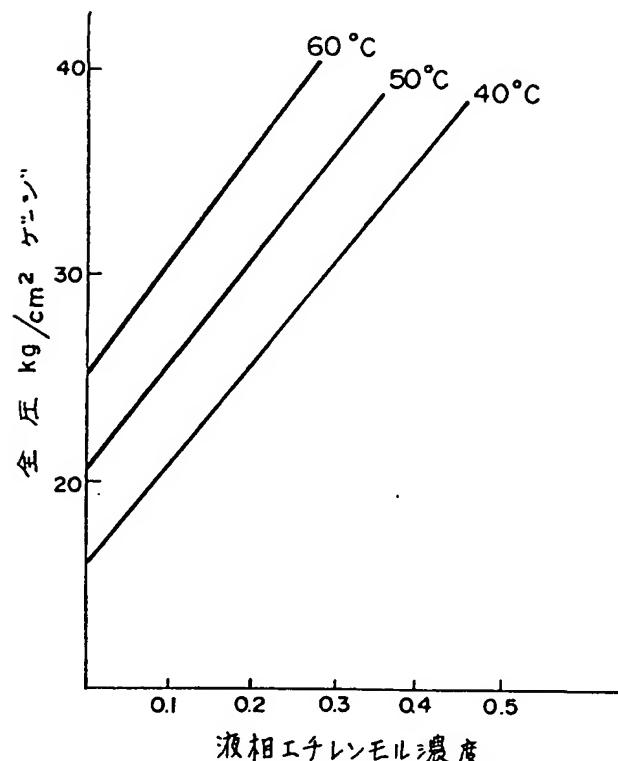
本発明の方法を実施することによって安定した品質のプロック共重合体が得られ工業的に極めて価値がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

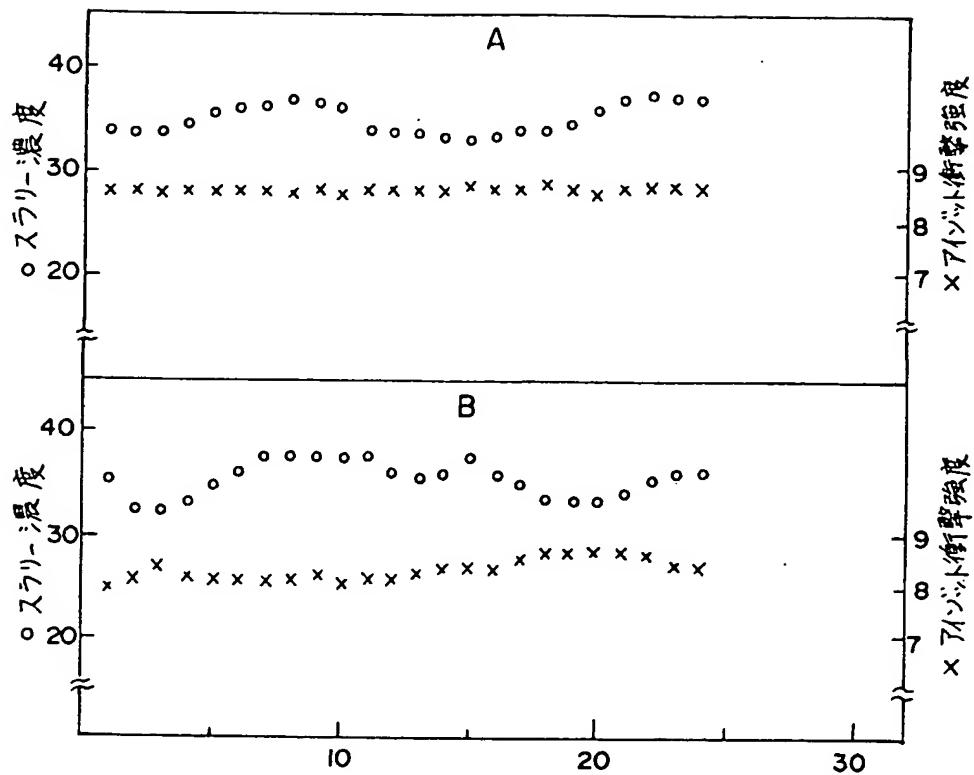
第1図は実施例(A)比較例(B)のスラリー濃度と得られた共重合体のアイソット衝撃強度の経時変化を示すものである。

第2図は全圧と液相のエチレン濃度の関係を示

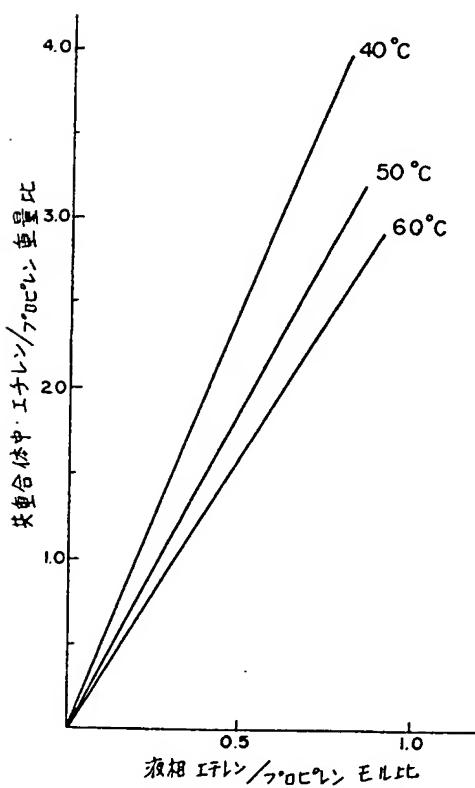
第2図



第一図



第3図



第4図

